

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

Publication number: JP10270172 (A)

Publication date: 1998-10-09

Inventor(s): KIDO JUNJI; MIZUKAMI TOKIO

Applicant(s): KIDO JUNJI; AIMESU KK

Classification:

- **international:** *H01L51/50; C09K11/06; H05B33/22; H01L51/50; C09K11/06; H05B33/22; (IPC1-7): H05B33/22; C09K11/06*

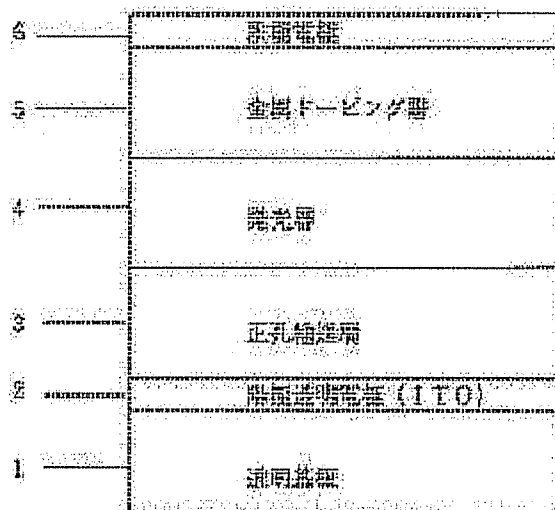
- **European:** H01L51/00A6; H01L51/52B4

Application number: JP19970075834 19970327

Priority number(s): JP19970075834 19970327; JP19970012815 19970127

Abstract of JP 10270172 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a low driving voltage and highly efficient organic EL element at low costs by providing a light emission layer made of an organic compound between opposing positive and negative electrodes and an organic compound layer doped with metal oxide or metallic salt in a boundary with the negative electrode. **SOLUTION:** An organic EL element is provided by sequentially stacking a transparent substrate 1 made of glass or the like, a positive transparent electrode 2, a hole transport layer 3, a light emission layer 4 made of an organic compound, a metal doping layer 5 and a negative backside electrode 6. The metal doping layer 5 is obtained by doping an organic compound with metal oxide or metallic salt in a boundary with the negative electrode 6. For this oxide or salt metal, alkaline metal such as Li, alkaline earth metal such as Mg or transition metal containing rare earth metal is preferred. Also, for the doping layer 5 doped with this metal, preferably, dopant concentration is set to 0.1 to 99 wt.% and a thickness is set to 10 to 2000 Å. Thus, the energy barrier of electron injection from the negative electrode to the organic compound layer is reduced and thereby a low driving voltage is realized.



Family list

5 application(s) for: **JP10270172 (A)**

1 Organic Electroluminescent devices

Inventor: KIDO JUNJI [JP] ; MIZUKAMI TOKIO [JP] **Applicant:** JUNJI KIDO [JP]
EC: H01L51/50G2; H05B33/14 **IPC:** *H01L51/50; H01L51/52; H05B33/14; (+4)*
Publication info: **CN1190322 (A)** — 1998-08-12

2 Organic electroluminescent devices

Inventor: KIDO JUNJI [JP] ; MIZUKAMI TOKIO [JP] **Applicant:** KIDO JUNJI [JP] ; INT
MANUFACTURING AND ENGINEER [JP]
EC: H01L51/50G2; H05B33/14 **IPC:** *H01L51/50; H01L51/52; H05B33/14; (+3)*
Publication info: **EP0855848 (A2)** — 1998-07-29
EP0855848 (A3) — 1999-02-03

3 ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

Inventor: KIDO JUNJI ; MIZUKAMI TOKIO **Applicant:** KIDO JUNJI ; AIMESU KK
EC: H01L51/50G2; H05B33/14 **IPC:** *H01L51/50; H01L51/52; H05B33/14; (+3)*
Publication info: **JP10270171 (A)** — 1998-10-09

4 ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

Inventor: KIDO JUNJI ; MIZUKAMI TOKIO **Applicant:** KIDO JUNJI ; AIMESU KK
EC: H01L51/00A6; H01L51/52B4 **IPC:** *H01L51/50; C09K11/06; H05B33/22; (+5)*
Publication info: **JP10270172 (A)** — 1998-10-09

5 Organic electroluminescent devices

Inventor: KIDO JUNJI [JP] ; MIZUKAMI TOKIO [JP] **Applicant:** KIDO JUNJI [JP] ; INT
MANUFACTURING AND ENGINEER [JP]
EC: H01L51/50G2; H05B33/14 **IPC:** *H01L51/50; H01L51/52; H05B33/14; (+3)*
Publication info: **US6013384 (A)** — 2000-01-11

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-270172

(43) 公開日 平成10年(1998)10月9日

(51) Int.Cl.⁵

H 0 5 B 33/22

C 0 9 K 11/06

識別記号

F I

H 0 5 B 33/22

C 0 9 K 11/06

Z

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-75834

(22) 出願日 平成9年(1997)3月27日

(31) 優先権主張番号 特願平9-12815

(32) 優先日 平9(1997)1月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 597011728

城戸 淳二

奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3

(71) 出願人 593191350

株式会社アイメス

神奈川県藤沢市桐原町3番地

(72) 発明者 城戸 淳二

奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3

(72) 発明者 水上 時雄

神奈川県藤沢市桐原町3番地 株式会社アイメス内

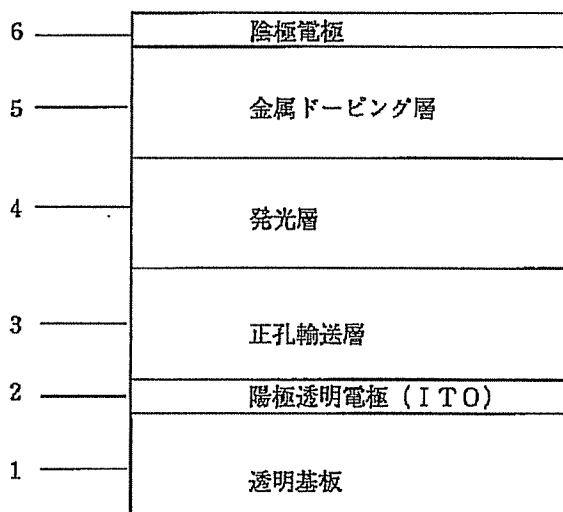
(74) 代理人 弁理士 三浦 邦夫

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセント素子

(57) 【要約】

【目的】 有機EL素子において、陰極から有機化合物層への電子注入におけるエネルギー障壁を低下させ、陰極材料の仕事関数に関わらず低駆動電圧を実現する。

【構成】 陰極電極6に接する有機化合物層を金属酸化物あるいは金属塩でドーピングした金属ドーピング層5とし、陰極から有機化合物層への電子注入障壁を小さくし、駆動電圧を低下させた有機EL素子。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 対向する陽極電極と陰極電極の間に、有機化合物から構成される少なくとも一層の発光層を有する有機エレクトロルミネッセント素子において、上記陰極電極との界面に、金属酸化物または金属塩でドーピングした有機化合物層を金属ドーピング層として有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項2】 請求項1記載の素子において、上記金属酸化物が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、または希土類金属を含む遷移金属の金属酸化物からなる有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項3】 請求項1記載の素子において、上記金属塩が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属を含む遷移金属の金属塩からなる有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項記載の素子において、金属ドーピング層の金属酸化物または金属塩の濃度が、0.1～99重量%である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項記載の素子において、金属ドーピング層の厚さが、10Å～2000Åである有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項記載の素子において、陰極構成材料の少なくとも一つがアルミニウムである有機エレクトロルミネッセント素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】 本発明は、平面光源や表示素子に利用される有機エレクトロルミネッセント素子（以下、有機EL素子）に関するものである。

【0002】

【従来の技術およびその問題点】 発光層が有機化合物から構成される有機エレクトロルミネッセント素子（以下、有機EL素子）は、低電圧駆動の大面积表示素子を実現するものとして注目されている。Tangらは素子の高効率化のため、キャリア輸送性の異なる有機化合物を積層し、正孔と電子がそれぞれ陽極、陰極よりバランスよく注入される構造とし、しかも有機層の膜厚が2000Å以下とすることで、10V以下の印加電圧で1000cd/m²と外部量子効率1%の実用化に十分な高輝度、高効率を得ることに成功した（Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987)）。この高効率素子において、Tangらは基本的に絶縁物とみなされる有機化合物に対して、金属電極から電子を注入する際に問題となるエネルギー障壁を低下させるため、仕事関数の小さいMg（マグネシウム）を使用した。その際、Mgは酸化しやすく、不安定であるのと、有機表面への接着性に乏しいので比較的安定で、しかも有機表面に密着性の良いAg（銀）と共蒸着により合金化して用いた。

【0003】 凸版印刷株式会社のグループ（第51回応

用物理学会学術講演会、講演予稿集28a-PB-4、p. 1040）

およびパイオニア株式会社のグループ（第54回応用物理学会学術講演会、講演予稿集29p-ZC-15、p. 1127）

は、Mgより更に仕事関数の小さいLi（リチウム）を用いAl（アルミニウム）と合金化する事により安定化させ陰極として用いることにより、Mg合金を用いた素子より低い駆動電圧と高い発光輝度を達成している。また、本発明者らは有機化合物層上にLiを単独で10Å程度に極めて薄く蒸着し、その上から銀を積層した二層型陰極が低駆動電圧の実現に有効であることを報告している（IEEE Trans. Electron Devices., 40, 1342 (1993)）。

【0004】 最近ではUNIAX社のPeiらが、ポリマー発光層全体にLi塩を均一にドーピングし、駆動電圧を低下する事に成功している（Science, 269, 1086 (1995)）。

これは電圧印加によってポリマー発光層中に均一分散したLi塩を解離させ、陰極と陽極近傍にそれぞれLiイオンと対イオンを分布させることにより電極近傍のポリマー分子をin situでドーピングするものである。この場合、陰極近傍のポリマーは電子供与性（ドナー）ドーパントであるLiによって還元されたラジカルアニオン状態で存在するため、陰極からの電子注入障壁はLiドーピングしない場合より極めて低くなる（Science, 269, 1086 (1995)）。

【0005】 さらに最近になって、イーストマン・コダック社のHungらはフッ化リチウム（LiF）や酸化マグネシウム（MgO）などの誘電体を極めて薄く（5～10Å）電子輸送性有機化合物層と陰極との間に挿入することにより、陰極からの電子注入障壁を低下させ低電圧駆動を実現している。この二層型陰極を有する素子では、誘電体が陰極と有機化合物層の間に存在することにより、誘電体に接する有機化合物のエネルギー準位（バンド構造）が変化し、陰極からの電子注入が容易になると解釈されている（Appl. Phys. Lett., 70, 152 (1997)）。

【0006】 しかしながら、MgやLiの合金電極においても電極の酸化等による素子劣化が起こる上、配線材料としての機能を考慮しなければならないので、合金電極では電極材料選択において制限を受ける。本発明者らの二層型陰極では、Li層の厚みが20Å以上では陰極機能しない（IEEE Trans. Electron Devices., 40, 1342 (1993)）、極めて薄い10Å程度のLiの蒸着は膜厚制御が困難であり素子作製の再現性に問題がある。また、Peiらの発光層中に塩を添加して電界にて解離させるin situドーピング法では、解離したイオンの電極近傍までの移動時間が律速となり、素子応答速度が著しく遅くなる欠点がある。Hungらの二層型陰極においても最適な誘電体層膜厚が5Åと極めて薄いため、有機化合物上へ均一な膜厚を有する誘電体超薄膜層を作製しにくい欠点がある。

【0007】

【発明の目的】 本発明は、以上の事情に鑑みてなされた

ものであり、その目的は陰極から有機化合物層への電子注入におけるエネルギー障壁を低下させることにより、陰極材料の仕事関数に関わらず低駆動電圧を実現することを目的とする。本発明の他の目的は、Alの様な従来より配線材として一般に用いられてきた安価で安定な金属を陰極材料として単独で用いた場合でも、上述の合金を電極として用いた場合と同様、若しくはそれ以上の特性を発現しうる素子を提供することである。

【0008】

【発明の概要】本発明は、陰極に接する有機化合物層を金属酸化物あるいは金属塩などの誘電体でドーピングすると、陰極から有機化合物層への電子注入障壁が小さくなり、駆動電圧を低下させることができることを見い出して完成されたものである。すなわち、本発明の有機EL素子は、対向する陽極電極と陰極電極の間に、有機化合物から構成される少なくとも一層の発光層を有するEL素子において、陰極電極との界面に、金属酸化物あるいは金属塩でドーピングした有機化合物層を有することを特徴としている。

【0009】

【発明の実施の形態】図1は、本発明による有機EL素子の一実施形態を示す模式図である。ガラス基板（透明基板）1上には、順に、陽極電極を構成する透明電極2、正孔輸送性を有する正孔輸送層3、発光層4、金属ドーピング層5および陰極となる背面電極6を積層してなっている。これらの要素（層）のうち、ガラス基板（透明基板）1、透明電極2、正孔輸送層3、発光層4、および陰極電極6は周知の要素であり、金属ドーピング層5が本発明で提案した要素（層）である。有機EL素子の具体的な積層構成としては、この他、陽極/発光層/金属ドーピング層/陰極、陽極/正孔輸送層/発光層/金属ドーピング層/陰極、陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/金属ドーピング層/陰極、陽極/正孔注入層/発光層/金属ドーピング層/陰極、陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/金属ドーピング層/陰極、陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/金属ドーピング層/陰極、などが挙げられるが、本発明による有機EL素子は、金属ドーピング層5を陰極電極6との界面に有するものであればいかなる素子構成であっても良い。

【0010】図2は、陰極電極6と有機発光層4との間に電子輸送層8が存在し、この電子輸送層8と陰極電極6の界面に金属ドーピング層5が設けられている例を示している。金属ドーピング層5は、有機化合物中に誘電体である金属酸化物や金属塩がドーパントとして存在しており、このため、ドーパントに接する有機分子のバンド構造が変化し、LUMO準位が下がる。この結果、陰極からの電子注入が容易になる。

【0011】図3は、比較のために、Hungらの提案した従来の有機EL素子の陰極界面部分を示している。この例

は誘電体薄膜層9を陰極電極6と電子輸送層8との界面に有する場合であるが、この素子では誘電体に接する陰極界面近傍の有機化合物のバンド構造が変化し、電子が注入される有機化合物の最低空準位（LUMO）が低下し、陰極からの電子注入が容易になると言われてきたが、本発明による有機EL素子では、図3の従来の陰極界面構造に比較して、さらに陰極からの電子注入が容易となり、駆動電圧を低下させることができる。

【0012】有機EL素子では陰極から基本的に絶縁物である有機化合物層への電子注入過程は、陰極表面での有機化合物の還元、すなわちラジカルアニオン状態の形成である（Phys. Rev. Lett., 14, 229 (1965)）。これはすなわち有機化合物の最低空準位（LUMO）への電子注入である。したがって、LUMO準位の低い有機化合物ほど陰極から電子が注入しやすい。本発明の素子においては、予め有機化合物のLUMOを低下させる効果のある金属酸化物あるいは金属塩を陰極に接触する有機化合物層中にドーピングする事により、陰極電極からの電子注入に際するエネルギー障壁を低下させることができる。金属ドーピング層5は、このように金属酸化物あるいは金属塩からなるドーパント物質をドーピングした有機化合物層である。金属ドーピングした有機化合物は先に述べたようにLUMO準位が低くなるので、陰極からの電子注入エネルギー障壁が小さく、従来の有機EL素子と比べて駆動電圧を低下できる。しかも陰極には一般に配線材として用いられている安定なAlのような金属を使用できる。

【0013】ドーパントはホストとなる有機化合物の電子エネルギー準位を変化させ、LUMO準位を低下させることのできるLi等のアルカリ金属、Mg等のアルカリ土類金属、あるいは稀土類金属を含む遷移金属の金属酸化物や金属塩であれば特に限定はないが、金属酸化物の場合は、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O 、 MgO 、 CaO など、金属塩の場合は LiF 、 NaF 、 KF 、 RbF 、 CsF 、 MgF_2 、 CaF_2 、 SrF_2 、 BaF_2 、 LiCl 、 NaCl 、 KCl 、 RbCl 、 CsCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 SrCl_2 、 BaCl_2 などを好適に用いることができる。

【0014】金属ドーピング層5のドーパント濃度は特に限定されないが、0.1～99重量%であることが好ましい。0.1重量%未満では、ドーパントの濃度が低すぎドーピングの効果が小さく、99重量%を超えると、膜中のドーパント濃度が高過ぎ、陰極近傍で電子が注入されるべき有機化合物濃度が逆に低すぎるので、ドーピングの効果が下がる。また、この金属ドーピング層の厚みは、特に限定されないが10Å～2000Åが好ましい。10Å未満では、金属ドーピング層の膜厚が薄すぎ、均一な膜が得られにいうえ、電子が注入されるべきLUMO準位の下がった有機分子の量が少なすぎる。また、2000Åを超えると有機層全体の膜厚が厚すぎ、逆に駆動電圧の上昇を招くので好ましくない。

【0015】上記金属ドーピング層5の成膜法は、いか

なる薄膜形成法であってもよく、たとえば蒸着法やスパッタ法が使用できる。また、溶液からの塗布で薄膜形成が可能な場合には、スピンコーティング法やディップコーティング法などの溶液からの塗布法が使用できる。この場合、ドーピングされる有機化合物とドーパントを不活性なポリマー中に分散して用いても良い。

【0016】発光層、電子輸送層、金属ドーピング層として使用できる有機化合物としては、特に限定はないが、p-テルフェニルやクアテルフェニルなどの多環化合物およびそれらの誘導体、ナフタレン、テトラセン、ピレン、コロネン、クリセン、アントラセン、ジフェニルアントラセン、ナフタセン、フェナントレンなどの縮合多環炭化水素化合物及びそれらの誘導体、フェナントロリン、バソフェナントロリン、フェナントリジン、アクリジン、キノリン、キノキサリン、フェナジンなどの縮合複素環化合物およびそれらの誘導体や、フルオロセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルプタジエン、テトラフェニルプタジエン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、オキシシ、アミノキノリン、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアン、キナクリドン、ルブレ等およびそれらの誘導体などを挙げることができる。

【0017】また、特開昭63-295695号公報、特開平8-22557号公報、特開平8-81472号公報、特開平5-9470号公報、特開平5-17764号公報に開示されている金属キレート錯体化合物、特に金属キレート化オキサノイド化合物では、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム、ビス(8-キノリノラト)マグネシウム、ビス[ベンゾ(f)-8-キノリノラト]亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、トリス(8-キノリノラト)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノラト)アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノラト)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノラト)カルシウムなどの8-キノリノラトあるいはその誘導体を配位子として少なくとも一つ有する金属錯体が好適に使用される。

【0018】特開平5-202011号公報、特開平7-179394号公報、特開平7-278124号公報、特開平7-228579号公報に開示されているオキサジアゾール類、特開平7-157473号公報に開示されているトリアジン類、特開平6-203963号公報に開示されているスチルベン誘導体およびジスチルルアリーレン誘導体、特開平6-132080号公報や特開平6-88072号公報に開示されているスチリル誘導体、特開平6-100857号公報や特開平6-207170号公報に開示されているジオレフィン誘導体も発光層、電子輸送層、金属ドーピング層として好ましい。

【0019】さらに、ベンゾオキサゾール系、ベンゾチ

アゾール系、ベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤も使用でき、例えば、特開昭59-194393号公報に開示されているものが挙げられる。その代表例としては、2,5-ビス(5,7-ジ-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)-1,3,4-チアゾール、4,4'-ビス(5,7-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン、4,4'-ビス[5,7-ジ(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]スチルベン、2,5-ビス(5,7-ジ-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン、2,5-ビス[5-(α , α -ジメチルベンジル)-2-ベンゾオキサゾリル]チオフェン、2,5-ビス[5,7-ジ(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル]-3,4-ジフェニルチオフェン、2,5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン、4,4'-ビス(2-ベンゾオキサゾリル)ビフェニル、5-メチル-2-{2-[4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル]ビニル}ベンゾオキサゾール、2-{2-(4-クロロフェニル)ビニル}ナフト(1,2-d)オキサゾールなどのベンゾオキサゾール系、2,2'-(*p*-フェニレンジピレン)-ビスベンゾチアゾールなどのベンゾチアゾール系、2-{2-[4-(2-ベンゾイミダゾリル)フェニル]ビニル}ベンゾイミダゾール、2-[2-(4-カルボキシフェニル)ビニル]ベンゾイミダゾールなどのベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤が挙げられる。

【0020】ジスチリルベンゼン系化合物としては、例えば欧州特許第0373582号明細書に開始されているものを用いることができる。その代表例としては、1,4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(3-メチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン、ジスチリルベンゼン、1,4-ビス(2-エチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(3-エチルスチリル)ベンゼン、1,4-ビス(2-メチルスチリル)-2-メチルベンゼン、1,4-ビス(2-メチルスチリル)-2-エチルベンゼンなどが挙げられる。

【0021】また、特開平2-252793号公報に開示されているジスチリルピラジン誘導体も発光層、電子輸送層、金属ドーピング層として用いることができる。その代表例としては、2,5-ビス(4-メチルスチリル)ピラジン、2,5-ビス(4-エチルスチリル)ピラジン、2,5-ビス[2-(1-ナフチル)ビニル]ピラジン、2,5-ビス(4-メトキシスチリル)ピラジン、2,5-ビス[2-(4-ビフェニル)ビニル]ピラジン、2,5-ビス[2-(1-ピレニル)ビニル]ピラジンなどが挙げられる。

【0022】その他、欧州特許第388768号明細書や特開平3-231970号公報に開示されているジメチリディン誘導体を発光層、電子輸送層、金属ドーピング層の材料として用いることもできる。その代表例としては、1,4-フェニレンジメチリディン、4,4'-フェニレンジメチリディン、2,5-キシリレンジメチリディン、2,6-ナフチレンジメチリディン、1,4-ビフェニレンジメチリディン、1,4-*p*-テレフェニレンジメチリディン、9,10-アントラセン

ジイルジメチリディン、4,4'-(2,2-ジ-*tert*-ブチルフェニルビニル) ビフェニル、4,4'-(2,2-ジフェニルビニル) ビフェニル、など、及びこれらの誘導体や、特開平6-49079号公報、特開平6-293778号公報に開示されているシラナミン誘導体、特開平6-279322号公報、特開平6-279323号公報に開示されている多官能スチリル化合物、特開平6-107648号公報や特開平6-92947号公報に開示されているオキサジアゾール誘導体、特開平6-206865号公報に開示されているアントラセン化合物、特開平6-145146号公報に開示されているオキシネイト誘導体、特開平4-96990号公報に開示されているテトラフェニルブタジエン化合物、特開平3-296595号公報に開示されている有機三官能化合物、さらには、特開平2-191694号公報に開示されているクマリン誘導体、特開平2-196885号公報に開示されているペリレン誘導体、特開平2-255789号に開示されているナフタレン誘導体、特開平2-289676号及び特開平2-88689号公報に開示されているフタロペリノン誘導体、特開平2-250292号公報に開示されているスチリルアミン誘導体などが挙げられる。さらに、従来有機EL素子の作製に使用されている公知のものを適宜用いることができる。

【0023】正孔注入層、正孔輸送層、正孔輸送性発光層として使用されるアリールアミン化合物類としては、特に限定はないが、特開平6-25659号公報、特開平6-203963号公報、特開平6-215874号公報、特開平7-145116号公報、特開平7-224012号公報、特開平7-157473号公報、特開平8-48656号公報、特開平7-126226号公報、特開平7-188130号公報、特開平8-40995号公報、特開平8-40996号公報、特開平8-40997号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-101911号公報、特開平7-97355号公報に開示されているアリールアミン化合物類が好ましく、例えば、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノフェニル、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2-ビス(4-*ジ-p*-トリルアミノフェニル)プロパン、N,N,N',N'-テトラ-*p*-トリル-4,4'-ジアミノビフェニル、ビス(4-*ジ-p*-トリルアミノフェニル)フェニルメタン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル、4-N,N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン、3-メトキシ-4'-N,N-ジフェニルアミノスチルベンゼン、N-フェニルカルバゾール、1,1-ビス(4-*ジ-p*-トリルアミノフェニル)-シクロヘキサン、1,1-ビス(4-*ジ-p*-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)-フェニルメタン、N,N,N-トリ(*p*-トリル)アミン、4-(*ジ-p*-トリルアミノ)-4'-[4-(*ジ-p*-トリルアミノ)スチル]スチルベン、N,N,N',N'-テトラ-*p*-トリル-4,4'-ジアミノビフェニル、N,N,N',N'-テ-

ラフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル-N-フェニルカルバゾール、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]*p*-ターフェニル、4,4'-ビス[N-(2-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(3-アセナフテニル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、1,5-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル-アミノ]ナフタレン、4,4'-ビス[N-(9-アントリル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(1-アントリル)-N-フェニル-アミノ]*p*-ターフェニル、4,4'-ビス[N-(2-フェナントリル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(8-フルオランテニル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(2-ピレニル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(2-ペリレニル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-(1-コロネニル)-N-フェニル-アミノ]ビフェニル、2,6-ビス(*ジ-p*-トリルアミノ)ナフタレン、2,6-ビス[*ジ*-(1-ナフチル)アミノ]ナフタレン、2,6-ビス[N-(1-ナフチル)-N-(2-ナフチル)アミノ]ナフタレン、4,4'-ビス[N,N-*ジ*(2-ナフチル)アミノ]ターフェニル、4,4'-ビス[N-フェニル-N-[4-(1-ナフチル)フェニル]アミノ]ビフェニル、4,4'-ビス[N-フェニル-N-(2-ピレニル)-アミノ]ビフェニル、2,6-ビス[N,N-*ジ*(2-ナフチル)アミノ]フルオレン、4,4'-ビス(N,N-*ジ-p*-トリルアミノ)ターフェニル、ビス(N-1-ナフチル)(N-2-ナフチル)アミンなどがある。さらに、従来有機EL素子の作製に使用されている公知のものを適宜用いることができる。

【0024】さらに、正孔注入層、正孔輸送層、正孔輸送性発光層として、上述の有機化合物をポリマー中に分散したものや、ポリマー化したものも使用できる。ポリパラフェニレンビニレンやその誘導体などのいわゆるπ共役ポリマー、ポリ(N-ビニルカルバゾール)に代表されるホール輸送性非共役ポリマー、ポリシラン類のシグマ共役ポリマーも用いることができる。

【0025】ITO電極上に形成する正孔注入層としては、特に限定はないが、銅フタロシアニンなどの金属フタロシアニン類および無金属フタロシアニン類、カーボン膜、ポリアニンなどの導電性ポリマーが好適に使用できる。さらに、前述のアリールアミン類に酸化剤としてルイス酸を作用させ、ラジカルカチオンを形成させて正孔注入層として用いることもできる。

【0026】陰極電極には、空気中で安定に使用できる金属であれば限定はないが、特に配線電極として一般に広く使用されているアルミニウムが好ましい。

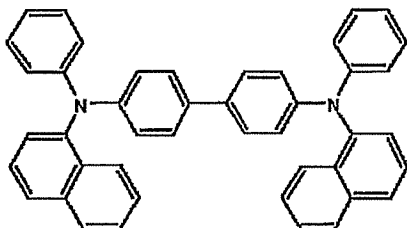
【0027】〔実施例〕以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。なお、有機化合物および金属の蒸着には、真空機工社製VPC-400真空蒸着機を使用した。膜厚の測定はスロ

ーン社製DekTak3ST 触針式段差計を用いた。素子の特性評価には、菊水PBX 40-2.5直流電源、岩通VOAC-7510 マルチメーター、トプコンBM-8輝度計を使用した。素子のITO を陽極、Alを陰極として直流電圧を0.5 V/2秒あるいは1 V/2秒の割合でステップ状に印加し、電圧上昇1秒後の輝度および電流値を測定した。また、ELスペクトルは浜松ホトニクスPMA-10オプティカルマルチチャンネルアナライザーを使用して定電流駆動し測定した。

【0028】実施例1

図1の積層構成の有機EL素子に本発明を適用したものである。ガラス基板1上に、陽極透明電極2として、シート抵抗 $15\Omega/\square$ のITO（インジウムスズ酸化物、旭硝子社製電子ビーム蒸着品）がコートされている。その上に正孔輸送性を有する下記式1：

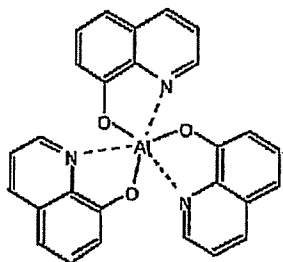
【化1】



で表される α NPDを 10^{-6} torr下で、3 Å/秒の蒸着速度で400 Åの厚さに成膜し、正孔輸送層3を形成した。

【0029】次に、前記正孔輸送層3の上に、発光層4として緑色発光を有する下記式2：

【化2】



で表されるトリス（8-キノリノラト）アルミニウム錯体層（以下「Alq」という）4を3と同じ条件で600 Åの厚さに真空蒸着して形成した。次に、前記発光層4の上に金属ドーピング層5として、AlqとLiFをLiFが2重量%となるように各々の蒸着速度を調整して100 Å成膜した。最後に、前記金属ドーピング層5の上に陰極となる背面電極6としてAlを蒸着速度15 Å/秒で1000 Å蒸着した。発光領域は縦0.5 cm、横0.5 cmの正形状とした。前記の有機EL素子において、陽極電極であるITOと陰極電極であるAl6との間に、直流電圧を印加し、発光層Alq4からの緑色発光の輝度を測定した。この素子からは 15000cd/m^2 の高輝度を13Vにおいて示した。このときの電流密度は 440mA/cm^2 であった。

【0030】比較例1

実施例1と同じく、ITO上にまず正孔輸送層として α NP

Dを400 Åの厚さに成膜し、その上に、発光層としてAlqを3と同じ条件で600 Åの厚さに真空蒸着して形成した。そして、Alqの上から陰極としてAlを2000 Å蒸着した。この素子では15Vで最高 6700cd/m^2 の輝度しか与えず、輝度の向上と駆動電圧を下げるのに金属ドーピング層5が有効であることがわかる。

【0031】比較例2

実施例1と同条件で、ITO上にまず正孔輸送層として α NPDを400 Åの厚さに成膜し、その上に、Alqを500 Å蒸着した後に、LiFのみを100 Åの厚さに真空蒸着して形成し、その上から陰極としてAlを2000 Å蒸着した。この素子では電流が全く注入されず、素子からの発光が観測されなかった。これはLiFのみ100 Å挿入したのではLiF層が完全な絶縁体層であるため、陰極からの電子注入が行われなかったと思われる。したがって、LiFが100 Åの場合には陰極に接する部分には電子注入のために有機分子が必要であることを示している。

【0032】実施例2

厚さ1 mmの石英ガラス上に、AlqとLiFをLiFが2重量%となるように各々の蒸着速度を調整して1000 Å成膜した。また、Alqのみを蒸着して1000 Å成膜した試料も作製した。これらの可視紫外吸収スペクトルにおいて、Alqのみを蒸着した膜ではキノリン環による吸収が400 nm付近に見られたが、LiFをドーピングしたAlq膜ではこのようなキノリン環による強い吸収が375 nmに見られた。これはLiFがAlq分子の近傍に存在することでAlq分子のエネルギー準位が変化していることを表している。

【0033】実施例3

ITO上に、正孔輸送層3として α NPDを400 Å、発光層4としてAlqを600 Å真空蒸着した後、Alqと酸化リチウム（ Li_2O ）を金属ドーピング層5として Li_2O 濃度が3重量%となるよう100 Åの厚みに共蒸着した。その上から、陰極電極6として、Alを1000 Å蒸着し素子を作製した。この素子は印加電圧13 Vで最高輝度 16000cd/m^2 と電流密度 480mA/cm^2 を与え、実施例1と同じく、低い駆動電圧で高輝度を与えた。

【0034】比較例3

実施例1と同条件で、ITO上にまず正孔輸送層として α NPDを400 Åの厚さに成膜し、その上に、Alqを600 Å蒸着した後に、 Li_2O のみを100 Åの厚さに真空蒸着して形成し、その上から陰極としてAlを2000 Å蒸着した。この素子では電流が全く注入されず、発光は観測されなかった。これは Li_2O のみ100 Å挿入したのでは Li_2O 層が完全な絶縁体層であるため、陰極からの電子注入が行われなかったと思われる。したがって、金属ドーピング層には電子注入のために有機化合物との共蒸着が必要不可欠であることを示している。

【0035】実施例4

ITO上に、正孔輸送層3として α NPDを400 Å、発光層

4としてAlqを500 Å真空蒸着した後、バソフェナントロリンとLi₂Oを金属ドーピング層5としてLi₂Oが3重量%となるように100 Åの厚みに共蒸着した。その上から、陰極電極6としてAlを1000 Å蒸着し素子を作製した。この素子は印加電圧13Vで最高輝度21000cd/m²、電流密度630mA/cm²を与え、実施例1と同じく、低い駆動電圧で高輝度を与えた。

【0036】

【発明の効果】以上の如く、本発明の有機EL素子は、金属酸化物と金属塩の少なくとも一方によってドーピングした有機化合物層（金属ドーピング層）を陰極電極との界面に設けることによって、駆動電圧が低く、高効率、高輝度発光素子の作製を可能にした。したがって、本発明の有機EL素子は、実用性が高く、表示素子や光源としての有効利用を期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の積層構造例を示す模式断面図である。

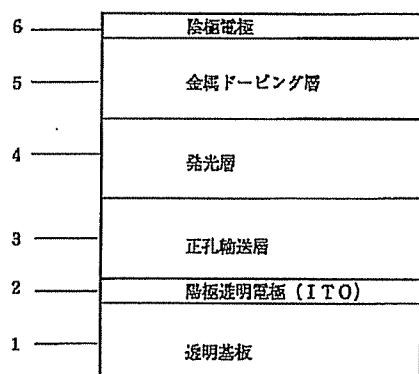
【図2】本発明の有機EL素子の陰極部分を示す説明図である。

【図3】従来の有機EL素子の陰極部分を示す説明図である。

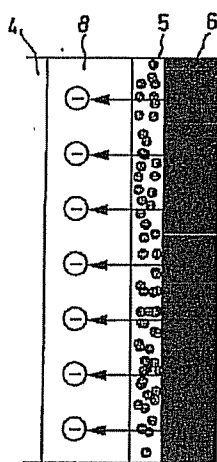
【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 陽極透明電極
- 4 発光層
- 5 金属ドーピング層
- 6 陰極電極

【図1】



【図2】



【図3】

